

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 03 OCT 2000

WIPO

PCT

10-070864
EP 00/08515

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 43 844.7

Anmeldetag: 13. September 1999

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von
Carbonsäurechloriden

IPC: C 07 B, B 01 J, C 07 C

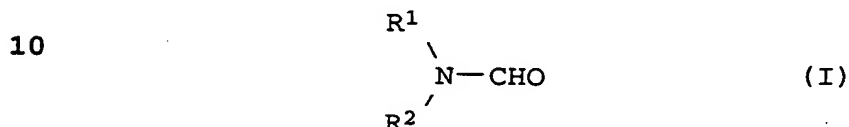
Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Juli 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Um-
5 setzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in
~~Gegenwart eines Katalysator-Addukts, aus einem N,N-disubsti-~~
~~tuierten Formamid der allgemeinen Formel (I)~~



- 15 in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - bis C_4 -Alkyl oder
 R^1 und R^2 gemeinsam eine C_4 - oder C_5 -Alkylenkette bedeuten,
und Phosgen oder Thionylchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß
man während und/oder nach der Umsetzung Chlorwasserstoff zu-
führt.

- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
insgesamt eine molare Menge an Chlorwasserstoff von
0,2 bis 2,0, bezogen auf die molare Menge an eingesetzter
Carbonsäure, einsetzt.

- 25 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeich-
net, daß man bei der Umsetzung mit Phosgen eine Molmenge an
N,N-disubstituiertem Formamid (I) von 0,05 bis 2,0, bezogen
auf die Molmenge der eingesetzten Carbonsäure, verwendet.

- 30 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeich-
net, daß man bei der Umsetzung mit Thionylchlorid eine Mol-
menge an N,N-disubstituiertem Formamid (I) von
0,001 bis 0,05, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten
Carbonsäure, verwendet.

- 35 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeich-
net, daß man während der Umsetzung eine Molmenge an Phosgen
oder Thionylchlorid von 1,0 bis 2,0, bezogen auf die Molmenge
an Carbonsäure, einsetzt.

40

Gmy

2

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der molare Anteil des Katalysator-Addukts aus dem N,N-disubstituierten Formamid (I) und Phosgen oder Thionylchlorid, bezogen auf die molare Menge an N,N-disubstituiertem Formamid (I) plus Katalysator-Addukt, nach der Umsetzung weniger als 0,3 beträgt.
-
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der molare Anteil des Katalysator-Addukts aus dem N,N-disubstituierten Formamid (I) und Phosgen oder Thionylchlorid, bezogen auf die molare Menge an N,N-disubstituiertem Formamid (I) plus Katalysator-Addukt, nach der Umsetzung weniger als 0,1 beträgt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Carbonsäurechlorid nach der Umsetzung durch Phasentrennung vom Reaktionsgemisch isoliert.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als N,N-disubstituiertes Formamid (I) N,N-Dimethylformamid einsetzt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Umsetzung das N,N-disubstituierte Formamid (I), dessen Hydrochlorid und Katalysator-Addukt abtrennt und erneut als Katalysatorvorstufe in der Carbonsäurechlorid-Synthese einsetzt.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonsäuren mit Phosgen umsetzt.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Carbonsäurechloride Essigsäurechlorid, Propionsäurechlorid, Buttersäurechlorid, Valeriansäurechlorid, Isovaleriansäurechlorid, Pivalinsäurechlorid, Capronsäurechlorid, 2-Ethylbuttersäurechlorid, Önanthsäurechlorid, Caprylsäurechlorid, 2-Ethylhexansäurechlorid, Pelargonsäurechlorid, Isononansäurechlorid, Caprinsäurechlorid, Neodecansäurechlorid, Laurinsäurechlorid, Myristinsäurechlorid, Palmitinsäurechlorid, Stearinsäurechlorid, Ölsäurechlorid, Linolsäurechlorid, Linolensäurechlorid, Arachidinsäurechlorid und Behensäurechlorid sowie deren Mischungen herstellt.

Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in Gegenwart eines Katalysatoraddukts unter gleichzeitiger und/oder nachträglicher Zufuhr von Chlorwasserstoff, welches zu Carbonsäurechloriden mit niedriger Farbzahl führt.

Carbonsäurechloride sind wichtige Zwischenprodukte bei der Synthese einer Vielzahl chemischer Produkte, insbesondere Pharmazeutika, Kosmetika, Tenside und Papierhilfsmittel. Sie können durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Chlorierungsmitteln, wie PCl_3 , POCl_3 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 oder COCl_2 hergestellt werden. Von technischer Bedeutung sind vor allem die Umsetzungen mit Thionylchlorid, Phosphortrichlorid und Phosgen.

20

Bei der Synthese über Phosphortrichlorid wird im allgemeinen ein Reaktand (Carbonsäure oder Phosphortrichlorid) vorgelegt und der andere Reaktand (Phosphortrichlorid oder Carbonsäure) langsam zugeführt. Gegebenenfalls wird die Synthese in einer mit einem reaktionsinerten Lösungsmittel (z. B. Toluol) verdünnten Lösung durchgeführt. Nach Abtrennung der gebildeten phosphorigen Säure erfolgt in der Regel keine destillative Reinigung des Carbonsäurechlorids. Der Zusatz eines Katalysators ist nicht erforderlich.

EP-A-0 296 404 beschreibt die Reinigung von rohen Carbonsäurechloriden, welche aus der Chlorierung mittels Phosphortrichlorid stammen, bei der die Reaktionsprodukte mit Carbonsäureamid-hydrohalogeniden behandelt werden. Die Carbonsäurechlorid-Rohlösungen der Phosphortrichlorid-Route unterscheiden sich in der Zusammensetzung von denen der Phosgen- bzw. Thionylchloridroute erheblich. So weisen letztere auf:

40

(i) einen wesentlich höheren Gehalt an störenden Nebenkomponenten.

(ii) Eine unterschiedliche Zusammensetzung der Nebenkomponenten, welche durch die Wahl des Chlorierungs-Agens beeinflusst wird.

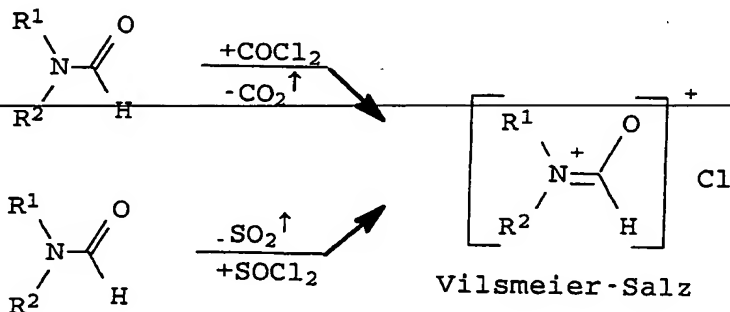
45

2

(iii) Ergänzend zur unterschiedlichen Zusammensetzung der NebenkompONENTEN, noch die Anwesenheit von Abbau- und/oder Folgeprodukten aus den eingesetzten Katalysator-Addukten.

- 5 Die Verwendung von Phosgen oder Thionylchlorid anstelle von Phosphortrichlorid führt in der Regel zu einem höheren Umsatz und einer besseren Selektivität. Beide Chlorierungsmittel haben gegenüber Phosphortrichlorid zudem den Vorteil, daß nur gasförmige Nebenprodukte gebildet werden, die entweder während der Synthese
- 10 gasförmig entweichen oder durch Strippung mit einem Inertgas nach beendeter Reaktion vollständig ausgetrieben werden können. Desweiteren ist speziell Phosgen ein sehr preiswertes Chlorierungsmittel.
- 15 Im Gegensatz zu Phosphortrichlorid als Chlorierungsmittel sind Thionylchlorid und vor allem Phosgen weniger reaktiv. Die Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Thionylchlorid wird daher zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators
- 20 durchgeführt. Bei der Herstellung durch Umsetzung mit Phosgen wird stets ein Katalysator eingesetzt. Für beide Chlorierungsmittel geeignete Katalysatorvorstufen sind N,N-disubstituierte Formamide und deren Hydrochloride, aber auch Pyridin oder Harnstoff. Übersichten, betreffend die Chlorierung mittels Thionylchlorid,
- 25 sind gegeben in M.F. Ansell in S. Patai, "The Chemistry of Acyl Halides", John Wiley and Sons, New York 1972, 35-69 und H.H. Bosshard et al., Helv. Chem. Acta 62 (1959) 1653-1658 sowie S.S. Pizey, Synthetic Reagents, Vol. 1, John Wiley and Sons, New York 1974, ISBN 853120056, 321-557, speziell 333-335. Sowohl
- 30 nach der Phosgen-Route als auch nach der Thionylchlorid-Route werden N,N-disubstituierte Formamide bevorzugt eingesetzt. Diese setzen sich mit den genannten Chlorierungsmitteln zu den sogenannten Vilsmeier-Salzen um.

35



40

45

3

Das Vilsmeier-Salz, das eigentlich reaktive Chlorierungsreagenz, reagiert mit der Carbonsäure oder dem Carbonsäureanhydrid zum Säurechlorid. Dabei wird Formamid-Hydrochlorid zurückgebildet, das wiederum mit Phosgen oder Thionylchlorid zum Vilsmeier-Salz 5 reagieren kann und weitere Katalysatorkreisläufe durchläuft. Die N,N-disubstituierten Formamid-Hydrochloride bzw. deren Vilsmeier-Salze sind jedoch thermisch nicht sehr stabil, so daß es oberhalb von 80 bis 90°C zu Nebenreaktionen kommen kann.

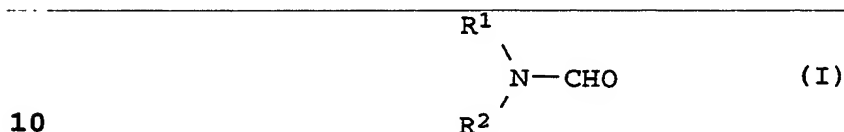
- 10 Die bevorzugte Verwendung von N,N-disubstituierten Formamiden als Katalysatorvorstufe für die Phosgenierung von Carbonsäuren geht auch aus EP-A-0 367 050, EP-A-0 452 806, DE-A-4 337 785, EP-A-0 475 137 und EP-A-0 635 473 hervor.
- 15 In Bezug auf die Farbzahl wirkt sich bei der Chlorierung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid der Einsatz von Katalysatoren nachteilig aus. Diese werden zwar nach der Chlorierung durch Phasentrennung abgetrennt, können aber in geringen Mengen im Produkt verbleiben und entweder selbst oder als Abbau- oder Folgeprodukte zu Gelbfärbungen der Carbonsäurechloride führen. Im allgemeinen werden daher die über Phosgen oder Thionylchlorid hergestellten Carbonsäurechloride destillativ zu weitgehend farblosen Produkten gereinigt. Ein solches Destillationsverfahren ist nicht nur ein energie- und zeitaufwendiger Vorgang, sondern birgt 20 auch noch eine Reihe weiterer Nachteile. Viele längerkettige Carbonsäurechloride lassen sich nicht ohne partielle Zersetzung destillieren. Weiter ist bekannt, daß durch Zersetzung des im Destillationssumpf noch vorhandenen Katalysators die destillierten Produkte verunreinigt werden können. Größere Mengen an aufgepe- 25 geltem Katalysatorrückstand stellen bei der Destillation auch ein Sicherheitsrisiko dar, da in der Hitze die Gefahr einer spontanen Zersetzung besteht.

- Eine weitere Möglichkeit zur Reinigung der rohen Carbonsäure- 35 chloride ist die Behandlung mit Aktivkohlen. Diese absorptiven Reinigungsschritte sind jedoch technisch aufwendig und zudem nicht immer erfolgreich. Des weiteren fällt kontaminierter Feststoff an, welcher anschließend fachgerecht entsorgt werden muß.

- 40 Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid zu entwickeln, welches die bekannten Nachteile nicht mehr besitzt und zu Carbonsäurechloriden mit niedriger Farbzahl führt.

4

Die Aufgabe wurde gelöst durch die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in Gegenwart eines Katalysator-Addukts aus einem N,N-disubstituierten Formamid der
5 allgemeinen Formel (I)



in der R¹ und R² unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl oder R¹ und R² gemeinsam eine C₄- oder C₅-Alkylenkette bedeuten, und Phos-
gen oder Thionylchlorid, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man
15 während und/oder nach der Umsetzung Chlorwasserstoff zuführt.

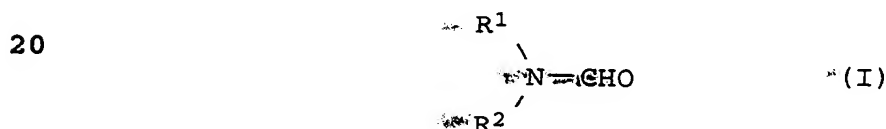
) Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Carbonsäurechloride durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in hoher Ausbeute und mit niedriger Farbzahl her-
20 gestellt werden. Unter niedriger Farbzahl ist dabei eine Farbzahl zu verstehen, welche maximal 50% der Farbzahl nach APHA bzw. bei ungesättigten Carbonsäurechloriden maximal 75% der Iodfarbzahl beträgt, welche bei Ausübung des Verfahrens nach dem Stand der Technik, also ohne die erfinderische Maßnahme, erreicht wird. Die
25 Bestimmungen der Farbzahl nach APHA und der Iodfarbzahl wird in der Norm DIN EN 1557 (März 1997) beschrieben.

Die erfindungsgemäße Zufuhr des Chlorwasserstoffs kann auf ver-
schiedene Art und Weise erfolgen. So kann der Chlorwasserstoff in
30 Bezug auf die Zufuhr des Chlorierungsmittels Phosgen oder Thionylchlorid ausschließlich während dessen Zugabe, während und nach dessen Zugabe oder ausschließlich nach dessen Zugabe zuge-
führt werden. Bevorzugt wird der Chlorwasserstoff zeitgleich mit der Zugabe des Chlorierungsmittels zudosiert. Die Zufuhr des
35 Chlorwasserstoffs kann bei den drei genannten Varianten konti-
nuierlich, d.h. ohne Unterbrechung, oder mit einer oder mehreren Unterbrechungen, bis hin zur pulsartigen Dosierung, zugeführt
werden. Zudem kann die Zugabegeschwindigkeit des Chlorwasser-
stoffs innerhalb eines Zugabeintervalls konstant bleiben oder
40 sich erniedrigen oder erhöhen. Im Sinne einer konstanten Reakti-
onsführung ist es vorteilhaft, den Chlorwasserstoff kontinuierlich zuzuführen, wobei eine Unterbrechung, beispielsweise im Sinne einer nachträglichen Erhöhung der Chlorwasserstoffkonzen-
tration, durchaus noch vorteilhaft sein kann.

5

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es unerheblich, ob der Chlorwasserstoff an einer Stelle zusammen mit dem Chlorierungsmittel oder an einer anderen Stelle, räumlich getrennt vom Chlorierungsmittel zugegeben wird. Wesentlich ist jedoch eine sehr gute Durchmischung der Reaktionslösung während der Umsetzung mit dem Chlorierungsmittel sowie während der Einleitung des Chlorwasserstoffs und die Anwesenheit der Katalysatorphase während der Chlorwasserstoff-Einleitung. Die Katalysatorphase wird vorteilhafterweise erst nach der vollständigen Zugabe des Chlorwasserstoffs abgetrennt.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Carbonsäurechloride wird als Katalysator ein sogenanntes Katalysator-Addukt eingesetzt, welches aus der Umsetzung von Phosgen oder Thionylchlorid mit einem N,N-disubstituierten Formamid stammt. Letzteres, welches auch als Katalysatorvorstufe zu bezeichnen ist, ist bestimmt durch die allgemeine Formel (I)



in der R¹ und R² unabhängig voneinander ein C₁- bis C₄-Alkyl, konkret Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl, oder gemeinsam eine C₄- oder C₅-Alkylkette, konkret CH₂CH₂CH₂CH₂ oder CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂, bedeuten.

Wesentlich ist, daß die gegenseitige Löslichkeit der Carbonsäurechloride und der durch die Chlorwasserstoffzufuhr gebildeten Hydrochloride der N,N-disubstituierten Formamide (I) gering ist und sich zwei isolierbare Phasen ausbilden.

Bevorzugt eingesetzt wird N,N-Dimethylformamid.

Die Bildung des Katalysator-Addukts kann sowohl in dem Apparat erfolgen, in dem die Chlorierung durchgeführt wird, als auch vorgelagert in einem anderen Apparat. Im letztgenannten Fall wird eine bestimmte Menge des N,N-disubstituierten Formamids in einem separaten Apparat vorgelegt, mit Chlorwasserstoff gesättigt und die gewünschte Menge an Phosgen oder Thionylchlorid zugeführt. Anschließend kann die Mischung in den eigentlichen Reaktionsapparat eingefüllt werden. Im erstgenannten Fall wird die beschriebene Prozedur direkt im Reaktionsapparat durchgeführt. Bevorzugt ist das Inkontaktbringen der Carbonsäure mit dem N,N-disubstituierten Formamid (I) und nachfolgender, gleichzeitiger Zufuhr

6

des Chlorierungsmittels und des Chlorwasserstoffs. Sofern das Verfahren mit Katalysator-Rückführung betrieben wird, wird die Carbonsäure mit dem rückgeführten Katalysator und gegebenenfalls frischem N,N-disubstituierten Formamid (I) in Kontakt gebracht und analog oben beschrieben, anschließend das Chlorierungsmittel und Chlorwasserstoff zugeführt.

Die Menge des einzusetzenden N,N-disubstituierten Formamids (I) ist abhängig von der Art des Chlorierungsmittels. Beim Einsatz von Phosgen setzt man vorteilhaft eine Molmenge an N,N-disubstituiertem Formamid (I) von 0,05 bis 2,0, bevorzugt von 0,1 bis 1,0 und besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,6, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Carbonsäure, ein. Beim Einsatz von Thionylchlorid liegt der entsprechende, vorteilhafte Bereich zwischen 0,001 bis 0,05 und bevorzugt zwischen 0,001 bis 0,01.

Die Umsetzung zwischen der Carbonsäure und Phosgen oder Thionylchlorid erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 100°C, bevorzugt von 20 bis 80°C, besonders bevorzugt von 20 bis 60°C. Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen bei einem Druck von 0,5 und 2,0 bar abs, bevorzugt von 0,8 bis 1,2 bar abs, besonders bevorzugt bei Atmosphärendruck. Als geeignete Reaktionsapparate seien die dem Fachmann bekannten Apparate für Umsetzungen in der flüssig-/flüssig- und gas-/flüssig-Phase, wie beispielsweise Rührkessel oder Rührkesselkaskaden mit entsprechender Gaseinleitungs- und Gasverteilungstechnik zu nennen.

Die während der Umsetzung zum Carbonsäurechlorid insgesamt zugegebene Molmenge an Phosgen oder Thionylchlorid beträgt 1,0 bis 2,0, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Carbonsäure. Bevorzugt ist eine Molmenge von 1,0 bis 1,3, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Carbonsäure.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren insgesamt zuzuführende Molmenge an Chlorwasserstoff ist abhängig von der eingesetzten Molmenge an Carbonsäure und liegt vorteilhafterweise im Bereich zwischen 0,2 und 2,0, bezogen auf die Molmenge an eingesetzter Carbonsäure. Bevorzugt ist eine Molmenge von 0,5 bis 1,5, bezogen auf die Molmenge an eingesetzter Carbonsäure. Wie oben bereits ausgeführt, kann beim erfindungsgemäßen Verfahren die Zufuhr an Chlorwasserstoff während und/oder nach der Umsetzung der Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid erfolgen. Die genannte Molmenge an Chlorwasserstoff entspricht der kumulierten Molmenge über das gesamte Verfahren hinweg. Bei kontinuierlicher Fahrweise sind die angegebenen relativen Molmengen auf die Zeiteinheit zu beziehen, wobei in diesem Fall sowohl die Molmenge des frisch

hinzugeführten N,N-disubstituierten Formamids (I) als auch die des rückgeführten Katalysators heranzuziehen sind.

Nach der Umsetzung mit dem Chlorierungsmittel kann das Reaktions-
5 gemisch noch eine weitere Zeit intensiv durchmischt werden, wobei
~~je nach Ausführungsform auch noch weiterer Chlorwasserstoff ein-~~
~~geleitet werden kann. Die nachträgliche, intensive Durchmischung~~
wird im allgemeinen für maximal 1 Stunde durchgeführt, kann je
nach Reaktionssystem und gewünschter Produktreinheit jedoch auch
10 entfallen. Zudem ist es auch möglich, nach Beendigung der Zugabe
des Chlorierungsmittels noch weiteres N,N-disubstituiertes Form-
amid, bevorzugt unter weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff
oder als Hydrochlorid, zuzugeben und intensiv zu durchmischen.
Dieses kann beispielsweise nach der Chlorierung mittels Thionyl-
15 chlorid zugegeben werden, um die Menge an Extraktionsmittel zu
erhöhen.

Wesentlich zur Erzielung einer niedrigen Farbzahl der hergestell-
ten Carbonsäurechloride ist die Zusammensetzung der katalysator-
20 haltigen Phase nach der Umsetzung. Je geringer der Anteil des Ka-
talyse-Addukts ist, desto niedriger ist auch die erzielbare
Farbzahl der Carbonsäurechloride. Der molare Anteil des Katalysa-
tor-Addukts, bezogen auf die molare Gesamtmenge an N,N-disubsti-
tuiertem Formamid (I) plus Katalysator-Addukt, beträgt nach dem
25 erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhafterweise weniger als 0,3.
Bevorzugt ist ein relativer Anteil von weniger als 0,1, besonders
bevorzugt von weniger als 0,05. Der relative Anteil ist über die
zugegebene Menge an Chlorierungsmittel und an Chlorwasserstoff
einstellbar.

30

Die Isolierung der Carbonsäurechloride und der katalysatorhalti-
gen Phase erfolgt vorteilhafterweise durch Phasentrennung. Diese
kann sowohl im zuvor verwendeten Reaktionsapparat, sofern dieser
hierzu geeignet ist, als auch in einem separaten Apparat durchge-
35 führt werden. Geeignete Apparate sind beispielsweise Rührkessel,
Rührkesselkaskaden oder Phasentrenngefäße, wie "Mixer-Settler".
Im allgemeinen haben sich beide Phasen innerhalb von 2 Stunden
getrennt. Zur Abtrennung können auch geeignete Filter, wie
beispielsweise Koaleszierfilter bekannter Bauart, eingesetzt wer-
40 den.

Die derart hergestellten Carbonsäurechloride zeigen gegenüber den
nach Stand der Technik, ohne die erfindungsgemäße Maßnahme, her-
gestellten Carbonsäurechloride eine deutlich niedrigere Farbzahl
45 und können nun in der Regel direkt für weitere Synthesestufen
eingesetzt werden. Bei Bedarf können sie jedoch auch noch wei-
teren Behandlungsprozeduren unterzogen werden. Beispielsweise

8

seien genannt die Behandlung mit einem Hydrochlorid eines N,N-disubstituierten Formamids, die Destillation oder die Adsorptivreinigung.

- 5 Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens wird die abgetrennte katalysatorhaltige Phase, enthaltend N,N-disubstituiertes Formamid (I) und Katalysator-Addukt, erneut als Katalysatorvorstufe in der weiteren Synthese eingesetzt. Hierzu führt man die katalysatorhaltige Phase in die Synthesestufe, wie
- 10 bereits beschrieben, zurück. Es ist von Vorteil, einen Teil der katalysatorhaltige Phase aus dem System auszuschleusen, um eine Aufpegelung unerwünschter NebenkompONENTEN zu vermeiden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als

15 auch kontinuierlich durchgeführt werden.

(a) diskontinuierliche Herstellung:

Bei der diskontinuierlichen Herstellung wird das Reaktionsgemisch, bestehend aus der Carbonsäure und dem N,N-disubstituierten Formamid (I) bzw. dem Katalysator-Addukt, hergestellt aus Phosgen oder Thionylchlorid und dem N,N-disubstituierten Formamid (I), in einem Reaktionsapparat, beispielsweise einem Rührkessel, vorgelegt. Nun wird die gewünschte Menge an flüssigem oder gasförmigem Phosgen oder Thionylchlorid sowie parallel dazu die gewünschte Menge an Chlorwasserstoff über einen bestimmten Zeitraum zugegeben. Der Zeitbedarf für die Zugabe des Chlorierungsmittels richtet sich nach der Reaktionsgeschwindigkeit und kann im allgemeinen auf wenige Stunden begrenzt werden. Je nach Ausführungsform endet in der einen Variante die Zufuhr an Chlorwasserstoff mit der Beendigung der Zugabe des Chlorierungsmittels oder wird in einer anderen Variante noch darüber hinaus aufrecht erhalten. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffzugabe läßt man die Reaktionslösung im allgemeinen 1 bis 2 Stunden absitzen und

20 trennt die beiden Phasen voneinander. In der Regel befindet sich die Carbonsäurechlorid-enthaltende Phase oben, die katalysatorhaltige Phase unten.

Es sei explizit darauf hingewiesen, daß in einer dritten Variante mit der erfindungsgemäßen Zufuhr an Chlorwasserstoff auch erst nach Beendigung der Zufuhr des Chlorierungsmittels begonnen werden kann. In diesem Fall würde die Umsetzung mit dem Chlorierungsmittel ohne Zufuhr von Chlorwasserstoff erfolgen.

(b) kontinuierliche Herstellung:

Für die kontinuierliche Fahrweise geeignete Reaktionsapparate sind beispielsweise Rührkessel, Rührkesselkaskaden oder im Gegenstrom betriebene Reaktionskolonnen. Bei Verwendung eines Rührkessels legt man die Carbonsäure und das N,N-disubstituierte Formamid (I) bzw. das Katalysator-Addukt, hergestellt aus Phosgen bzw. Thionylchlorid und dem N,N-disubstituierten Formamid (I), vor und gibt flüssiges oder gasförmiges Phosgen oder Thionylchlorid sowie parallel dazu die gewünschte Menge an Chlorwasserstoff zu. Nach Einleiten einer der Carbonsäure etwa äquivalenten Menge an Chlorierungsmittel beginnt man gleichzeitig Carbonsäure und N,N-disubstituiertes Formamid (I) bzw. Katalysator-Addukt sowie eine, im wesentlichen der zugeführten Carbonsäure äquimolaren Menge an Phosgen bzw. Thionylchlorid, zuzuführen. Des weiteren führt man die gewünschte Menge an Chlorwasserstoff kontinuierlich zu. Eine der zugefahrenen Reaktanden entsprechende Menge des Reaktionsvolumens wird dem Reaktionsapparat, beispielsweise über eine Standhaltung, entnommen und in ein Trenngefäß geleitet. Im Trenngefäß kann das Carbonsäurechlorid als obere Phase kontinuierlich entnommen und die katalysatorhaltige, untere Phase kontinuierlich dem Reaktor zurückgeführt werden. Bei der Reaktionsführung ist darauf zu achten, daß das durch die Reaktionsabgase mitgerissene Chlorierungsmittel durch zusätzlich zugeführtes ausgeglichen wird.

Es sei explizit darauf hingewiesen, daß in einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens auch nach Ausschleusung aus dem Reaktionsapparat noch Chlorwasserstoff zugegeben werden kann. Dies kann beispielsweise in einem weiteren, zwischen dem Reaktionsapparat und dem Trenngefäß befindlichen Apparat, beispielsweise einem Rührkessel, erfolgen. Zudem ist es auch möglich, ausschließlich die nachträgliche Chlorwasserstoffzufuhr durchzuführen. In diesem Fall erfolgt die Umsetzung mit dem Chlorierungsmittel ohne Zufuhr von Chlorwasserstoff.

Bevorzugt werden die Carbonsäurechloride nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäuren mit Phosgen als Chlorierungsmittel hergestellt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Carbonsäurechloride sind beispielsweise solche der allgemeinen Formel (II)

10



5

in der R für folgende Reste steht:

C₁- bis C₃₀-Alkyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

10

gesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl,

15 2,4,4-Trimethylpentyl, Nonyl, 1,1-Dimethylheptyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacosyl, Phenylmethyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl,

20 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl;

C₃- bis C₁₂-Cycloalkyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

monocyclischer, gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Ring-C-Atomen, bevorzugt Cyclopentyl, Cyclohexyl;

C₂- bis C₃₀-Alkenyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen und 1 bis 5 Doppelbindungen an einer beliebigen Stelle, bevorzugt 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, cis-8-Heptadecenyl, trans-8-Heptadecenyl, cis,cis-8,11-Heptadecadienyl, cis,cis,cis-8,11,14-Heptadecatrienyl;

C₃- bis C₁₂-Cycloalkenyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

40 monocyclischer, ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Ring-C-Atomen und 1 bis 3 Doppelbindungen an einer beliebigen Stelle, bevorzugt 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl;

45 C₂- bis C₃₀-Alkynyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

11

ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen und 1 bis 3 Dreifachbindungen an einer beliebigen Stelle, bevorzugt 3-Butinyl, 4-Pentinyl;

5 C₄- bis C₃₀-Alkeninyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

~~ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, 1 bis 3 Dreifachbindungen und 1 bis 3 Doppelbindungen an einer beliebigen Stelle.~~

10

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch Mischungen der genannten Carbonsäurechloride hergestellt werden. Als nicht-limitierende Beispiele seien genannt Mischungen aus C₈- bis C₁₈-Carbonsäurechloriden, welche unter den Trivialnamen "Carbonsäurechlorid", "Talgfettsäurechlorid", "Kokosfettsäurechlorid" und "Ölsäurechlorid" gehandelt werden.

15

Besonders bevorzugt hergestellt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Carbonsäurechloride der allgemeinen Formel (III), in

20 der R für folgende Reste steht:

C₁- bis C₃₀-Alkyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

~~gesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest~~
 25 mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Nonyl, 1,1-Dimethylheptyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl,
 30 Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacetyl, Phenylmethyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl,
 35 3-Cyclohexylpropyl;

C₂- bis C₃₀-Alkeninyl oder deren aryl- oder cycloalkyl-substituierte Komponenten:

~~ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen und 1 bis 5 Doppelbindungen an einer beliebigen Stelle, bevorzugt 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, cis-8-Heptadecenyl, trans-8-Heptadecenyl, cis,cis-8,11-Heptadecadienyl, cis,cis,cis-8,11,14-Heptadecatrienyl;~~

45

sowie deren Mischungen.

12

Ganz besonders bevorzugt hergestellt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Essigsäurechlorid (R gleich Methyl), Propionsäurechlorid (R gleich Ethyl), Buttersäurechlorid (R gleich Propyl), Valeriansäurechlorid (R gleich Butyl), Isovaleriansäurechlorid (R gleich 2-Methylpropyl), Pivalinsäurechlorid (R gleich 1,1-Dimethylethyl), Capronsäurechlorid (R gleich Pentyl), 2-Ethylbuttersäurechlorid (R gleich 1-Ethylpropyl), Önanthsäurechlorid (R gleich Hexyl), Caprylsäurechlorid (R gleich Heptyl), 2-Ethylhexansäurechlorid (R gleich 1-Ethylpentyl), Pelargonsäurechlorid (R gleich Octyl), Isononansäurechlorid (R gleich 2,4,4-Trimethylpentyl), Caprinsäurechlorid (R gleich Nonyl), Neodecansäurechlorid (R gleich 1,1-Dimethylheptyl), Laurinsäurechlorid (R gleich Undecyl), Myristinsäurechlorid (R gleich Tridecyl), Palmitinsäurechlorid (R gleich Pentadecyl), Stearinsäurechlorid (R gleich Heptadecyl), Ölsäurechlorid (R gleich cis-8-Heptadecenyl), Linolsäurechlorid (R gleich cis,cis-8,11-Heptadecadienyl), Linolensäurechlorid (R gleich cis,cis,cis-8,11,14-Heptadecatrienyl), Arachidinsäurechlorid (R gleich Nonadecyl) und Behensäurechlorid (R gleich Henicosyl)

20 sowie deren Mischungen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzenden Carbonsäuren ergeben sich aus den oben beschriebenen Definitionen für

25 R. Es sei darauf hingewiesen, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Mischungen der verschiedenen Carbonsäuren chloriert werden können.

In einer allgemeinen Ausführungsform zur diskontinuierlichen Herstellung der Carbonsäurechloride durch Chlorierung mittels

30 Thionylchlorid legt man die gesamte Menge der entsprechenden Carbonsäure in einem Rührkessel vor und dosiert unter Rühren die erforderliche Menge an N,N-disubstituiertem Formamid (I) zu. Das Reaktionssystem wird nun auf die gewünschte Temperatur gebracht

35 und bei Atmosphärendruck unter weiterem intensiven Rühren flüssiges Thionylchlorid kontinuierlich zugeführt. Die gebildeten gasförmigen Produkte Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff werden abgeführt. Bezüglich der Menge des zugeführten Thionylchlorids ist darauf zu achten, daß nach der Umsetzung nur noch eine geringe

40 Konzentration an Katalysator-Addukt vorliegt. Nach Beendigung der Thionylchlorid-Zugabe wird unter weiterem Rühren erneut N,N-disubstituiertes Formamid zugegeben. Nun wird gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei bei der Bestimmung der Zufuhrmenge die insgesamt, d.h. vor und nach Chlorierung, zugegebene Menge an

45 N,N-disubstituiertem Formamid maßgebend ist. Bei der Zugabegeschwindigkeit der Chlorwasserstoff-Einleitung ist auf eine gute Aufnahme in der Reaktionslösung zu achten. Gegebenenfalls ist die

Zugabegeschwindigkeit zu erniedrigen. Auch nach Beendigung der Chlorwasserstoff-Zugabe kann die Reaktionslösung weiter gerührt werden. Anschließend wird die Durchmischung beendet, so daß sich die beiden Phasen trennen können. Die untere, katalysatorhaltige Phase wird abgetrennt und kann bei weiteren Synthesen wiederverwendet werden. Die verbleibende Carbonsäurechlorid-Phase wird durch Durchleitung von Stickstoff von restlichem Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid befreit und kann nun für weitere Synthesestufen in der Regel ohne zusätzliche Reinigungsschritte eingesetzt werden.

In einer allgemeinen Ausführungsform zur diskontinuierlichen Herstellung der Carbonsäurechloride durch Chlorierung mittels Phosgen legt man die gesamte Menge der entsprechenden Carbonsäure in einem Rührkessel vor und dosiert unter Rühren die erforderliche Menge an N,N-disubstituiertem Formamid (I) zu. Das Reaktionssystem wird nun auf die gewünschte Temperatur gebracht und bei Atmosphärendruck unter weiterem intensiven Rühren gasförmiges oder flüssiges Phosgen und gasförmigen Chlorwasserstoff kontinuierlich solange eingeleitet, bis die äquimolare Menge in Bezug auf die eingesetzte Carbonsäure und zusätzlich ein geringer Überschuß an Phosgen in der Reaktionsmischung eingeleitet wurde. Die gebildeten gasförmigen Produkte Kohlendioxid und Chlorwasserstoff werden abgeführt. Bezüglich der Menge des zugeführten Phosgens ist darauf zu achten, daß nach der Umsetzung nur noch eine geringe Konzentration an Katalysator-Addukt vorliegt. Je nach Ausführungsform ist es möglich, die Zufuhr des Chlorwasserstoffs bei Beendigung der Phosgen-Zugabe zu stoppen oder auch noch nach Beendigung der Phosgen-Zugabe aufrecht zu erhalten. Die Gesamtmenge an zugeführtem Chlorwasserstoff sollte jedoch, bezogen auf die Menge an N,N-disubstituiertem Formamid (I), vorteilhafterweise im angegebenen Bereich liegen. Nach Beendigung der Chlorwasserstoff-Zugabe wird die Reaktionslösung noch etwa eine bis zwei Stunden gerührt. Anschließend wird die Durchmischung beendet, so daß sich die beiden Phasen trennen können. Die untere, katalysatorhaltige Phase wird abgetrennt und kann bei weiteren Synthesen wiederverwendet werden. Die verbleibende Carbonsäurechlorid-Phase wird durch Durchleitung von Stickstoff von restlichem Chlorwasserstoff und Kohlendioxid befreit und kann nun für weitere Synthesestufen in der Regel ohne zusätzliche Reinigungsschritte eingesetzt werden.

In einer allgemeinen Ausführungsform zur kontinuierlichen Herstellung der Carbonsäurechloride durch Chlorierung mittels Phosgen werden in einem Rührkessel die Carbonsäure, rückgeführtes Katalysator-Addukt, gegebenenfalls frisches N,N-disubstituiertes Formamid (I), gasförmiges oder flüssiges Phosgen und gasförmiger

14

Chlorwasserstoff unter intensivem Rühren bei der gewünschten Temperatur unter Atmosphärendruck kontinuierlich zugeführt. Die Zugabegeschwindigkeit des Phosgens ist dabei von der der Carbonsäure, die Zugabegeschwindigkeit des Chlorwasserstoffs von der des Katalysator-Addukts bzw. des N,N-disubstituierten Formamids (I) abhängig. Speziell bei der Zufuhr des Phosgens ist darauf zu achten, daß in der entnommenen Lösung nur noch eine geringe Konzentration an Katalysator-Addukt vorliegt. Eine der zugeführten Menge entsprechende Menge wird kontinuierlich aus dem Rührkessel entnommen und einem Trenngefäß zugeführt. Aus diesem wird die katalysatorhaltige Phase, welche sich in der Regel unten befindet, kontinuierlich abgetrennt und erneut dem Rührkessel zugeführt. Die verbleibende Carbonsäurechlorid-Phase wird dem Trenngefäß entnommen und in einem weiteren Gefäß durch Durchleitung von Stickstoff von restlichem Chlorwasserstoff und Kohlendioxid befreit. Sie kann nun für weitere Synthesestufen in der Regel ohne zusätzliche Reinigungsschritte eingesetzt werden.

Eine weitere allgemeine Ausführungsform zur kontinuierlichen Herstellung der Carbonsäurechloride durch Chlorierung mittels Phosgen unterscheidet sich von der zuletzt beschriebenen dadurch, daß die Phosgenierung in einem Rührkessel oder einer Rührkesselkaskade, bestehend aus 2 bis 3 Rührkesseln, ohne Zufuhr von Chlorwasserstoff durchgeführt wird. Die kontinuierlich entnommene Reaktionslösung wird einem zwischen dem Rührkessel bzw. der Rührkesselkaskade und dem Trenngefäß befindlichen weiteren Rührkessel zugeführt. In diesem erfolgt die kontinuierliche Behandlung mit dem Chlorwasserstoff. Die extrahierte Reaktionslösung wird nun dem Trenngefäß zugeführt und wie oben beschrieben weiter behandelt.

Wesentlich bei der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Herstellung der Carbonsäurechloride mit niedriger Farbzahl ist der überraschende Effekt, daß sich gerade die farbgebenden Komponenten in der chlorwasserstoffhaltigen Phase des N,N-disubstituierten Formamids (I) erheblich besser lösen als in der Carbonsäurechloridhaltigen Phase.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt bereits durch eine, in den Syntheseprozess leicht integrierbare Maßnahme der Chlorwasserstoffzufuhr zu Carbonsäurechloriden mit niedriger Farbzahl, so daß diese in der Regel ohne Destillation, separate Extraktion oder Adsorptivbehandlung für Folgereaktionen eingesetzt werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich sehr effektiv und wirtschaftlich durchführen. Durch Umgehung der nach Stand der Technik üblichen Destillation werden sowohl Investitions- und Energiekosten eingespart als auch in der Regel eine höhere

15

Ausbeute an gereinigtem Carbonsäurechlorid erreicht. Für destillationsempfindliche Carbonsäurechloride eröffnet das erfindungsgemäße Verfahren die Möglichkeit einer wirtschaftlichen Synthese im technischen Maßstab.

5

A. Beispiele

Vergleichsbeispiel 1: Herstellung von Laurinsäure

- 10 4,5 mol Laurinsäure wurden in einer Rührapparatur mit 82,2 g (1,13 mol) N,N-Dimethylformamid versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren auf eine Temperatur von 40 bis 50°C gebracht und unter Atmosphärendruck insgesamt 5,06 mol gasförmiges Phosgen eingeleitet. Nach Beendigung der Phosgen-Zugabe wurden die beiden
- 15 Phasen voneinander getrennt. Die Katalysatorphase enthielt einen molaren Anteil des Katalysator-Addukts, bezogen auf die molare Menge an N,N-Dimethylformamid plus Katalysator-Addukt, von 0,50. Die Carbonsäurechlorid-Phase enthielt 99,1 Flächen-% Laurinsäurechlorid und 0,15 Flächen-% Laurinsäure. Die Farbzahl betrug 268
- 20 APHA.

Durch ein relativ hohes Molverhältnis zwischen dem zugeführten Phosgen und der eingesetzten Laurinsäure wurde ein hoher Umsatz zu Laurinsäurechlorid erreicht. Die Carbonsäurechloridhaltige

25 Phase zeigt jedoch eine unbefriedigende, hohe Farbzahl.

Vergleichsbeispiel 2: Herstellung von Pelargonsäurechlorid (Nonansäurechlorid)

- 30 2,75 mol Pelargonsäure wurden in einer Rührapparatur mit 100,5 g (1,38 mol) N,N-Dimethylformamid versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren auf eine Temperatur von 20 bis 30°C gebracht und unter Atmosphärendruck insgesamt 2,78 mol gasförmiges Phosgen eingeleitet. Nach Beendigung der Phosgen-Zugabe wurden die beiden
- 35 Phasen voneinander getrennt. Die Katalysatorphase enthielt einen molaren Anteil des Katalysator-Addukts, bezogen auf die molare Menge an N,N-Dimethylformamid plus Katalysator-Addukt, von
-
- < 0,05. Die Carbonsäurechlorid-Phase enthielt 97,1 Flächen-% Pelargonsäurechlorid und 1,9 Flächen-% Pelargonsäureanhydrid. Die
- 40 Farbzahl betrug 16 APHA.

Durch ein sehr niedriges, nahezu stöchiometrisches Molverhältnis zwischen dem zugeführten Phosgen und der eingesetzten Pelargonsäure wurde nur ein unbefriedigend niedriger Gehalt an Pelargon-

45 säurechlorid im Rohaustrag bei einem zu hohen Gehalt an Pelargon-

16

säureanhydrid erreicht. Allerdings zeigt die Carbonsäurechlorid-haltige Phase eine sehr niedrige Farbzahl.

Beispiel 3: Herstellung von Pelargonsäurechlorid (Nonansäurechlorid)

2,75 mol Pelargonsäure wurden in einer Rührapparatur mit 100,5 g (1,38 mol) N,N-Dimethylformamid versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren auf eine Temperatur von 20 bis 30°C gebracht und unter Atmosphärendruck insgesamt 2,78 mol gasförmiges Phosgen und gleichzeitig 1,92 mol gasförmiger Chlorwasserstoff einge-
10 leitet. Nach Beendigung der Phosgen- und Chlorwasserstoff-Zugabe wurden die beiden Phasen voneinander getrennt. Die Katalysatorphase enthielt einen molaren Anteil des Katalysator-Addukts,
15 bezogen auf die molare Menge an N,N-Dimethylformamid plus Katalysator-Addukt, von 1%. Die Carbonsäurechlorid-Phase enthielt 98,9 Gew.-% Pelargonsäurechlorid und 0,04 Gew.-% Pelargonsäureanhydrid. Die Farbzahl betrug 18 APHA.

20 Erst durch die erfindungsgemäße, gleichzeitige Einleitung von Chlorwasserstoff konnte ein hoher Umsatz zu Pelargonsäurechlorid mit einer sehr niedrigen Farbzahl erhalten werden.

Vergleichsbeispiel 4: Herstellung von Kokosfettsäurechlorid

25 2,0 mol Kokosfettsäure (Handelsname HK 8-18, Fa. Henkel), welche im wesentlichen aus Laurinsäure und Myristinsäure besteht, wurden in einer Rührapparatur mit 36,6 g (0,5 mol) N,N-Dimethylformamid versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren auf eine
30 Temperatur von 30°C gebracht und unter Atmosphärendruck insgesamt 2,38 mol gasförmiges Phosgen eingeleitet. Nach Beendigung der Phosgen-Zugabe wurden die beiden Phasen voneinander getrennt. Die Katalysatorphase enthielt einen molaren Anteil des Katalysator-Addukts, bezogen auf die molare Menge an N,N-Dimethylformamid
35 plus Katalysator-Addukt, von 0,50. Die Carbonsäurechlorid-Phase enthielt 99,6 Gew.-% Kokosfettsäurechlorid und 0,35 Gew.-% Kokosfettsäure. Die Farbzahl betrug 399 APHA.

Durch ein relativ hohes Molverhältnis zwischen dem zugeführten
40 Phosgen und der eingesetzten Kokosfettsäure wurde ein hoher Umsatz zu Kokosfettsäurechlorid erreicht. Die Carbonsäurechlorid-haltige Phase zeigt jedoch eine unbefriedigende, hohe Farbzahl.

Beispiel 5: Herstellung von Kokosfettsäurechlorid

45

17

2,01 mol Kokosfettsäure (Handelsname HK 8-18, Fa. Henkel) wurden in einer Rührapparatur mit 73,1 g (1,0 mol) N,N-Dimethylformamid versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren auf eine Temperatur von 30°C gebracht und unter Atmosphärendruck insgesamt 5 2,1 mol gasförmiges Phosgen und gleichzeitig 1,04 mol gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach Beendigung der Phosgen- und Chlorwasserstoff-Zugabe wurden die beiden Phasen voneinander getrennt. Die Katalysatorphase enthielt einen molaren Anteil des Katalysator-Addukts, bezogen auf die molare Menge an N,N-Dimethylformamid plus Katalysator-Addukt, von < 0,10. Die Carbonsäurechlorid-Phase enthielt 99,5 Gew.-% Kokosfettsäurechlorid und 10 0,5 Gew.-% Kokosfettsäure. Die Farbzahl betrug 44 APHA.

Erst durch die erfindungsgemäße, gleichzeitige Einleitung von 15 Chlorwasserstoff konnte ein hoher Umsatz zu Kokosfettsäurechlorid mit einer sehr niedrigen Farbzahl erhalten werden.

Die Beispiele zeigen, daß unabhängig von der Art der Carbonsäure, durch gleichzeitiges Einleiten von Chlorwasserstoffgas bei der 20 Umsetzung mit dem Chlorierungsmittel, ein hoher Umsatz zum gewünschten Carbonsäurechlorid mit sehr niedrigen Farbzahlen erreicht wird. Die in den erfindungsgemäßen Beispielen erhaltenen Carbonsäurechloride können ohne weitere Reinigungsschritte in Folgesynthesen eingesetzt werden.

25

30

35

40

45

Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Phosgen oder Thionylchlorid in Gegenwart eines Katalysator-Addukts aus einem N,N-disubstituierten Formamid der allgemeinen Formel (I)

10



15

in der R¹ und R² unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl oder R¹ und R² gemeinsam eine C₄- oder C₅-Alkylenkette bedeuten, und Phosgen oder Thionylchlorid, bei dem man während und/oder nach der Umsetzung Chlorwasserstoff zuführt.

20

25

30

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)